

PAT-NO: JP404064915A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04064915 A
TITLE: MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION THEREOF
PUBN-DATE: February 28, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UEDA, HIDEYUKI	
SAKAI, MASAYUKI	
TAKAI, YORIKO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD N/A	

APPL-NO: JP02176012

APPL-DATE: July 3, 1990

INT-CL (IPC): G11B005/702 , G11B005/842

US-CL-CURRENT: 428/327

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the strength of a coated film and to improve the durability of a magnetic layer by using two kinds of polyurethane resins varying in the reactivity with a vinyl chloride copolymer resin and a crosslinking agent and specifying the reactivity of a binder and the crosslinking agent.

CONSTITUTION: The magnetic recording medium is constituted by using the vinyl chloride copolymer resin having $\geq 110\text{mg/g}$ adsorption to the surface with magnetic powder and two kinds of the polyurethane resins varying in the reactivity (gel fraction) with the crosslinking agent (polyisocyanate compd.) and specifying the reactivity of the binder formed by mixing 3 kinds of these binder constituting materials and the crosslinking agent to $\geq 80\%$, by which the magnetic recording medium formed with the magnetic layer having the excellent durability and reliability is provided. The three kinds of the binder constituting materials are added at the time of prepn. of a magnetic coating material in order of firstly the vinyl chloride copolymer, secondly the polyurethane resin having the low reactivity with the crosslinking agent and finally the polyurethane resin having the high reactivity with the crosslinking agent.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平4-64915

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月28日

G 11 B 5/702
5/842

Z

7215-5D
7177-5D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-176012

⑰ 出 願 平2(1990)7月3日

⑱ 発 明 者 植 田 英 之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 界 政 行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 高 井 より子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1、発明の名称

磁気記録媒体およびその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 非磁性支持体上に強磁性体金属粉末およびバインダーを含む磁性層が形成されてなる磁気記録媒体であって、前記バインダーとして前記強磁性体金属粉末の表面への吸着量が110mg/g以上である塩化ビニル系共重合樹脂と、架橋剤(ポリイソシアネート化合物)との反応率(ゲル分率)が異なる2種類のポリウレタン樹脂とを用い、前記塩化ビニル系共重合樹脂と2種類のポリウレタン樹脂よりなる3種類のバインダー構成材を混合してなるバインダーの組成成分と架橋剤との反応率が80%以上であることを特徴とする磁気記録媒体。
- (2) 強磁性体金属粉末の表面への吸着量が110mg/g以上である塩化ビニル系共重合樹脂と、架橋剤(ポリイソシアネート化合物)との反応率(ゲル分率)が異なる2種類のポリウレタン

樹脂とを用い、前記塩化ビニル系共重合樹脂と2種類のポリウレタン樹脂よりなる3種類のバインダー構成材を混合してなるバインダーの組成成分と架橋剤との反応率が80%以上であり、前記3種類のバインダー構成材の添加順序を、第一に塩化ビニル系共重合樹脂、第二に架橋剤との反応率が低いポリウレタン樹脂、最後に架橋材との反応率が高いポリウレタン樹脂の順とすることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、磁性粉として強磁性体金属粉末(以下、単に磁性粉という)を用いた塗布型の磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体およびその製造方法に関する。

従来の技術

一般に磁気記録媒体は、磁性粉およびバインダーを主成分とする磁性塗料をポリエチレンテレフタレート等の非磁性支持体上に塗布、乾燥することによって製造される。

近年、特に高密度記録への要求が高まり、ビデオ機器、オーディオ機器、コンピュータ等に用いられる磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体では、記録波長とトラック幅の微小化、磁性層ならびに支持体の薄膜化を実現することが必要不可欠となってきている。

このため従来の酸化物系磁性粉末に比べて、保磁力(Hc)および飽和磁化(σs)が大きく、しかも微粒子化している磁性粉が採用されるようになってきた。

しかしながら、これらの磁性粉は硬度が低いため、これを用いた磁気記録媒体の磁性層の走行耐久性または磁性層の耐摩耗性が不十分となり、磁性層の表面の傷の発生ならびに磁性粉の磁性層からの脱落などが起こりやすく、その結果としてドロップアウト等の問題が発生しやすくなった。

さらに磁気記録再生装置のポータブル化、カメラ一体型化等の普及により、磁気記録媒体の使用環境は今まで以上に幅広く、過酷なものになることが予想されるため、磁性層の耐久性をより向上

3

だけでなく、複数のバインダー構成材と架橋剤(ポリイソシアネート化合物)とが共存した混合組成よりなるバインダーについて、反応率(ゲル分率)を調節することにより、塗膜強度を向上させ、磁性層の耐久性を真に改善できるバインダーを含有する磁気記録媒体を提供しようとするものであり、さらに磁性粉の分散性を悪化させることなく、より磁性層の耐久性(走行耐久性、スチル特性)を向上させるためにバインダー構成材の添加方法を規制した磁気記録媒体の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために本発明は、磁性粉の表面への吸着量が110mg/g以上である塩化ビニル系共重合樹脂と、架橋剤(ポリイソシアネート化合物)との反応率(ゲル分率)が異なる2種類のポリウレタン樹脂とを用い、しかも上記3種類のバインダー構成材を混合してなるバインダーと架橋剤との反応率が80%以上であること、さらに磁性塗料調製時に、上記3種類のバイン

5

させることが極めて重要となる。

そこで従来より磁性層の耐久性を改善する目的で、複数のバインダー構成材を使用する方法が用いられてきた。さらに特開昭60-111325号公報に開示されているようにバインダーの機械的強度(引っ張り強度、破断伸び)を特定することや、特開昭60-59522号公報に開示されているようにバインダーの数平均分子量(Mn)を特定することが提案されている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記のように複数のバインダー構成材を用いる方法であっても、単にバインダー構成材個々の特性を特定するだけでは、バインダー構成材個々の架橋剤との反応性の違い、または磁性粉の表面への吸着能力の違いなどから予期した効果が得られない場合が多く、磁性層の耐久性を改善する方法は試行錯誤にたよる以外困難であるという課題を有していた。

本発明は、上記の課題を解決するものであり、単に1つ1つのバインダー構成材の特性を特定す

4

一構成材の添加順序を、第一に塩化ビニル系共重合樹脂、第二に架橋剤との反応率が低いポリウレタン樹脂、最後に架橋剤との反応率が高いポリウレタン樹脂の順とすることを要件として構成するものである。

作用

したがって本発明は上記した構成により、官能基間(イソシアネート基と水酸基)の付加反応によって溶剤に不溶不融である三次元網目構造物が形成され、その結果塗膜が強靱となるため、磁性層の耐久性が改善され、テープ走行による磁性層の表面の傷の発生(外観不良)や磁性層からの磁性粉の脱落(摩耗粉)によるドロップアウトの発生等が起こらなくなる。

さらに磁性塗料調製時に、3種類のバインダー構成材の添加順序を、第一に塩化ビニル系共重合樹脂、第二に架橋剤との反応率が低いポリウレタン樹脂、最後に架橋剤との反応率が高いポリウレタン樹脂の順とすることにより、架橋剤との反応性が良好であるバインダー構成材を磁性粉の表面

6

に強く吸着固定することなく、磁性粉の表面への吸着量が多い塩化ビニル系共重合樹脂および架橋剤との反応率が低いポリウレタン樹脂とによって先に磁性粉の粒子分散に有効な吸着層を形成させることができるために、電磁変換特性を確保しつつ、磁性層の耐久性を著しく向上させた磁気記録媒体を得ることができるのである。

実施例

以下本発明の実施例について詳しく説明する。
なお、実施例および比較例において、材料の各部数は磁性粉の重量を100重量部とした場合の重量部数を示す。

実施例1

強磁性体金属粉末	……100部
(平均長軸径0.18 μ m、平均軸比1:10)	
バインダー構成材①	……12部
<塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂>	
バインダー構成材②	……4部
<ポリウレタン樹脂>	
バインダー構成材③	……4部

7

原液とした。さらに潤滑剤、架橋剤、混合溶剤70部を添加し、ディゾルバーにて混合攪拌を行い、磁性塗料を調製した。その後、平均孔径0.4 μ mのフィルター(日本濾過器製:HT-40)により濾過した塗料を10 μ m厚のポリエチレンテレフタレート(PET)上に塗布し、配向処理後乾燥してスーパーカレンダーにより鏡面加工処理を施した。硬化処理を行って、磁性層を形成した面と反対側のポリエチレンテレフタレートの面にカーボンブラックを主成分とするバックコート層を設け、8mm幅にスリットして磁気記録媒体である8mmビデオテープレコーダー(VTR)用メタルテープを作成した。

ここで用いたバインダー構成材①の磁性粉の表面への吸着量は、118mg/gであった。

またバインダー構成材②と架橋剤(ポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製:コロネートL))との反応率(ゲル分率)およびバインダー構成材③と架橋剤との反応率は、それぞれ次の通りであった。

9

<ポリウレタン樹脂>

研磨材	……8部
< α -Al ₂ O ₃ >	
カーボンブラック	……3部
潤滑剤	……5部
ステアリン酸	……2部
バルミチン酸	……2部
オレイン酸-n-ブチル	……1部
架橋剤	……5部
ポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製:コロネートL)	
混合溶剤	……300部
MEK/トルエン/シクロヘキサノン	
=3/3/2	

上記の組成物のうち、磁性粉およびカーボンブラックをプラネタリーミキサー(PLM)に投入し、まず混合溶剤30部を用いて潤滑した後、バインダー構成材①、②、③の順に添加し、10時間混練を行う。次に研磨材と混合溶剤200部を添加し、サンドミルにより分散を行い、磁性塗料

8

バインダー構成材②:79%

バインダー構成材③:96%

さらに上記3種類のバインダー構成材(①、②、③)を混合してなるバインダーと架橋剤(ポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製:コロネートL))との反応率(ゲル分率)は85%であった。

実施例2

実施例1におけるバインダー構成材①、②、③および架橋剤(コロネートL)の代わりに

バインダー構成材④	……10部
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体樹脂	
バインダー構成材⑤	……4部
<ポリウレタン樹脂>	
バインダー構成材⑥	……6部
<ポリウレタン樹脂>	
架橋剤	……4部
ポリイソシアネート化合物(武田薬品工業製:タケネートD-160N)	

10

を用い、その添加方法をバインダー構成材④、⑤、⑥の順とする以外は実施例 1 と同様な方法により、8mm VTR 用メタルテープを作成した。

ここで用いたバインダー構成材④の磁性粉の表面への吸着量は、124mg/g であった。

またバインダー構成材⑤と架橋剤（ポリイソシアネート化合物（武田薬品工業製：タケネート D-160N））との反応率（ゲル分率）およびバインダー構成材⑥と架橋剤との反応率は、それぞれ次の通りであった。

バインダー構成材⑤：83%

バインダー構成材⑥：91%

さらに上記 3 種類のバインダー構成材（④、⑤、⑥）を混合してなるバインダーと架橋剤（ポリイソシアネート化合物（武田薬品工業製：タケネート D-160N））との反応率（ゲル分率）は 82% であった。

比較例 1

実施例 1 におけるバインダー構成材①はそのままにして、バインダー構成材②および③の代わり

11

さらに上記 3 種類のバインダー構成材（①、②、③）を混合してなるバインダーと架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネート L））との反応率（ゲル分率）は 73% であった。

比較例 2

実施例 1 におけるバインダー構成材②はそのままにして、バインダー構成材①を同②に、バインダー構成材③を同⑤に代えて次の組成とした。

バインダー構成材③ …… 10部

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体樹脂

バインダー構成材② …… 4部

<ポリウレタン樹脂>

バインダー構成材⑤ …… 6部

<ポリウレタン樹脂>

またその添加方法をバインダー構成材③、②、⑤の順とする以外は実施例 1 と同様な方法により、8mm VTR 用メタルテープを作成した。

ここで用いたバインダー構成材③の磁性粉の表

13

にバインダー構成材⑦および⑧を用いて次の組成とした。

バインダー構成材⑦ …… 12部

<塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂>

バインダー構成材⑦ …… 4部

<ポリウレタン樹脂>

バインダー構成材⑧ …… 4部

<ポリウレタン樹脂>

またその添加方法をバインダー構成材⑦、⑧、⑤の順とする以外は実施例 1 と同様な方法により、8mm VTR 用メタルテープを作成した。

ここで用いたバインダー構成材⑦の磁性粉の表面への吸着量は、118mg/g であった。

またバインダー構成材⑦と架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネート L））との反応率（ゲル分率）およびバインダー構成材⑧と上記架橋剤との反応率は、それぞれ次の通りであった

バインダー構成材⑦：70%

バインダー構成材⑧：79%

12

面への吸着量は、88mg/g であった。

またバインダー構成材②と架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネート L））との反応率（ゲル分率）およびバインダー構成材⑤と架橋剤との反応率は、それぞれ次の通りであった。

バインダー構成材②：79%

バインダー構成材⑤：83%

さらに上記 3 種類のバインダー構成材（②、⑤、③）を混合してなるバインダーと架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネート L））との反応率（ゲル分率）は 77% であった。

比較例 3

実施例 1 におけるバインダー構成材の添加方法をバインダー構成材③、②、①の順に変更する以外は実施例 1 と同様な方法により、8mm VTR 用メタルテープを作成した。

比較例 4

実施例 2 におけるバインダー構成材の添加方法

14

をバインダー構成材の一括投入（すなわちバインダー構成材④、⑤、⑥を同時に添加する）に変更する以外は実施例 2 と同様な方法により、8 mm VTR 用メタルテープを作成した。

上記した磁性粉の表面に吸着するバインダー量（吸着バインダー量）の測定方法およびバインダーと架橋剤（ポリイソシアネート化合物）との反応率（ゲル分率）の測定方法を以下に示す。

1) 磁性粉の表面に吸着するバインダー量（吸着バインダー量）の測定

50 ml のポリ容器に、磁性粉 10 g、バインダー構成材（塩化ビニル系共重合樹脂）2 g、混合溶剤（MEK／トルエン／シクロヘキサノン＝3／3／2）および 1 mm φ の SUS ビーズを投入し（この時、固形分濃度を 30 % に設定する。）、シェーカーを用いて 3 hr 振とうさせ、磁性塗料を調整する。次に別の 50 ml のポリ容器に、分散終了後の塗料 10 g と混合溶剤（MEK／トルエン／シクロヘキサノン＝3／3／2）20 g を投入し、シェーカーを用いて

15

3) 各バインダー構成材を混合してなるバインダーの反応率（ゲル分率）の測定

実施例および比較例において設定したバインダー／架橋剤の組成で作製したクリアー塗膜に 60℃×24 hr の熱処理（硬化処理）を行う。その後、得られた塗膜について溶剤（MEK）不溶分を算出する。

以上の実施例および比較例によって得られた各 8 mm VTR 用メタルテープについて以下の測定を行った。

(1) C/N (5.0 MHz/4.5 MHz)

5.0 MHz における信号と 4.5 MHz におけるノイズの比を測定した。C/N 測定用 8 mm VTR として MVS-5000（コダック社製）を用いた。また記録再生用ヘッドとしてアモルファス合金を使用し、実施例 1 の 8 mm VTR 用メタルテープの C/N を基準（0 dB）として相対値にて示した。

(2) ドロップアウト

C/N 測定用と同じ 8 mm VTR を用い、各メ

タルテープ試料を 40℃-80%RH の環境下で 200 バス走行させる（耐久試験）。耐久試験前後の各メタルテープ試料について 15 μs にわたって 16 dB 以上の出力低下が発生する 1 分間あたりの個数を測定した。

2) バインダー構成材（ポリウレタン樹脂）の反応率（ゲル分率）の測定

バインダー構成材（ポリウレタン樹脂）／架橋剤＝10／1 の組成で作製したクリアー塗膜に 60℃×24 hr の熱処理（硬化処理）を行う。その後、得られた塗膜について溶剤（MEK）不溶分を算出する。

16

上記(2)の測定による耐久試験後の磁気ヘッドおよびシリンドラ部の磁性粉の付着量を顕微鏡で観察し、磁性粉の付着の程度についての 5 段階評価を行った。評価基準として磁性粉の付着量が見られず、実用上全く問題のないものを 5 とし、磁性粉の付着量が多く実用上問題のあるものを 1 とした。

(3) 磁気ヘッドに対する磁性粉の付着状態

上記(2)の測定による耐久試験後のメタルテープの磁性層面の走行傷を目視で観察し、走行傷の程度についての 5 段階評価を行った。評価として走行傷が見られず、実用上全く問題のないものを 5 とし、走行傷が多く実用上問題を有するものを 1 とした。

(4) 走行傷

上記(2)の測定による耐久試験後のメタルテープの磁性層面の走行傷を目視で観察し、走行傷の程度についての 5 段階評価を行った。評価として走行傷が見られず、実用上全く問題のないものを 5 とし、走行傷が多く実用上問題を有するものを 1 とした。

18

(5) スチルライフ

スチル測定用に改造した8mm VTRを用い、
-10℃、30g荷重の条件で、あらかじめ録
画しておいた静止画を再生し、その画像信号が
6dB落ち込むまでの時間を示した。

これらの測定結果を次の表に示す。

(以下 余 白)

表

サンプル No	C/N (dB) <5.0dB/4.5MHz>	ドロップアウト (個/分) <15μs-16dB>		耐久後のヘッド シンク部への 付着量 (5段階評価)	耐久後のテープ 磁性層面の走行 性 (5段階評価)	スチルライフ (分)
		初期値	耐久後			
実施例1	0.0	4	5	5	5	120以上
実施例2	+0.5	5	8	5	4	120以上
比較例1	-0.3	15	58	2	2	65
比較例2	-1.2	17	43	3	2	70
比較例3	-0.8	10	18	3	4	95
比較例4	-0.5	8	15	4	4	105

19

20

なお、上記の実施例では、8mm VTR用メタル
テープのみについて説明したが、磁性粉を用いた
他の塗布型の磁気テープ、磁気ディスク等の磁気
記録媒体についても本発明同様に適用できる。

このように上記実施例によれば、3種類のバイ
ンダー構成材の添加方法を規定し、またこれらの
バインダー構成材を混合して得られるバインダー
のゲル分率や磁性粉への吸着量の範囲を規定する
ことによって走行性や耐久性にすぐれた磁気テー
プが得られるものである。

発明の効果

以上のように本発明によれば、磁性粉の表面へ
の吸着量が110mg/g以上である塩化ビニル
系共重合樹脂と、架橋剤（ポリイソシアネート化
合物）との反応率（ゲル分率）が異なる2種類の
ポリウレタン樹脂とを用い、しかもこれら3種類
のバインダー構成材を混合してなるバインダーと
架橋剤との反応率を80%以上として磁気記録媒
体を構成することにより、耐久性や信頼性に優れた
磁性層を有する磁気記録媒体を提供することが

できるものである。そして磁性塗料の調製時に、
3種類のバインダー構成材の添加順序を、第一に
塩化ビニル系共重合樹脂、第二に架橋剤との反応
率が低いポリウレタン樹脂、最後に架橋剤との反
応率が高いポリウレタン樹脂の順とすることによ
り、上記効果をより一層大なるものとすることが
できる。

代理人の氏名 弁理士 栗野重幸 ほか1名

21

—96—

22